

PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁷ : A61K 7/13	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/42980 (43) Date de publication internationale: 27 juillet 2000 (27.07.00)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/00060 (22) Date de dépôt international: 19 janvier 2000 (19.01.00) (30) Données relatives à la priorité: 99/00637 21 janvier 1999 (21.01.99) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): VANDENBOSSCHE, Jean-Jacques [FR/FR]; 388, chemin du Goulis, F-40400 Tartas (FR). LAGRANGE, Alain [FR/FR]; 5, rue de Montry, F-77700 Coupvray (FR). (74) Mandataire: GOULARD, Sophie; L'OREAL - DPI, 6, rue Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).		(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: NAPHTHALENE CATIONIC COUPLER FOR OXIDATION DYEING OF KERATIN FIBER (54) Titre: UN COUPLEUR NAPHTALENIQUE CATIONIQUE POUR LA TEINTURE D'OXYDATION DE FIBRES KERATINIQUES (57) Abstract <p>The invention relates to a composition for oxidation dyeing of keratin fibers, especially human keratin fibers such as hair, comprising at least one oxidation base and a coupler consisting of at least one 2-hydroxynaphthalene of formula (I). The invention also relates to a cationic Z group of formula (II), the use thereof as a coupler for oxidation dyeing of keratin fibers, methods for oxidation dyeing of keratin fibers, and novel cationic 2-hydroxynaphthalenes of formula (I').</p> (57) Abrégé <p>L'invention a pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant au moins une base d'oxydation et, à titre de coupleur, au moins un 2-hydroxynaphtalène de formule (I) comportant au moins un groupement cationique Z de formule (II), leur utilisation à titre de coupleur pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, les procédés de teinture d'oxydation les mettant en oeuvre, ainsi que de nouveaux 2-hydroxynaphtalènes cationiques de formule (I').</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce			TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yugoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun			PL	Pologne		
CN	Chine	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DK	Danemark	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
EE	Estonie	LR	Libéria	SG	Singapour		

UN COUPLEUR NAPHTALENIQUE CATIONIQUE POUR LA TEINTURE D'OXYDATION DE FIBRES KERATINIQUES

5

L'invention a pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant au moins une base d'oxydation et, à titre de coupleur, au moins un 2-hydroxynaphtalène de formule (I) comportant au moins un groupement cationique Z de formule (II), leur utilisation à titre de coupleur pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, les procédés de teinture d'oxydation les mettant en œuvre, ainsi que de nouveaux 2-hydroxynaphtalène cationiques de formule (I').

15

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, en particulier des paraphénylènediamines, des ortho ou paraaminophénols, des composés hétérocycliques tels que des dérivés de diaminopyrazole, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

25

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols, des naphthols non cationiques ou encore certains composés hétérocycliques tels que par exemples des coupleurs indoliques.

30

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

5 La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

10

Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et
15 sa racine.

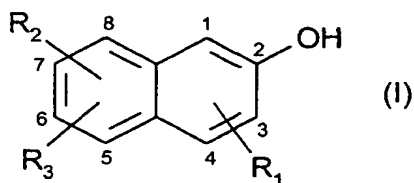
Or, la demanderesse vient maintenant de découvrir, de façon totalement inattendue et surprenante, que de nouveaux 2-hydroxynaphtalènes cationiques de formule (I) ci-après définie comportant au moins un groupement cationique
20 Z, Z étant choisi parmi des chaînes aliphatiques quaternisées, des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle saturé quaternisé, et des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle insaturé quaternisé, non seulement conviennent pour une utilisation comme coupleur pour la teinture d'oxydation, mais en outre qu'ils permettent d'obtenir des compositions tinctoriales
25 conduisant à des colorations puissantes, dans une large palette de couleurs, et présentant d'excellentes propriétés de résistances aux différents traitements que peuvent subir les fibres kératiniques.

Ces découvertes sont à la base de la présente invention.
30

L'invention a donc pour premier objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle contient, dans un milieu approprié pour la teinture :

5

- au moins une base d'oxydation, et
- au moins un coupleur choisi parmi les composés de formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



10

dans laquelle :

- R_1 , R_2 et R_3 , qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un groupement Z tel que défini ci-après ; un radical alkyl(C_1 - C_6) carbonyle ; un radical aminoalkyl(C_1 - C_6)carbonyle ; un radical N-Z-aminoalkyl(C_1 - C_6)carbonyle ; un radical N-alkyl(C_1 - C_6)aminoalkyl(C_1 - C_6)carbonyle ; un radical N,N-dialkyl(C_1 - C_6)aminoalkyl(C_1 - C_6)carbonyle ; un radical aminoalkyl(C_1 - C_6)carbonylalkyle(C_1 - C_6) ; un radical N-Z-aminoalkyl(C_1 - C_6)carbonylalkyle(C_1 - C_6) ; un radical N-alkyl(C_1 - C_6)aminoalkyl(C_1 - C_6)carbonylalkyle(C_1 - C_6) ; un radical N,N-dialkyl(C_1 - C_6)aminoalkyl(C_1 - C_6)carbonylalkyle(C_1 - C_6) ; un radical carboxy ; un radical alkyl(C_1 - C_6) carboxy ; un radical alkyl(C_1 - C_6) sulfonyle ; un radical aminosulfonyle ; un radical N-Z-aminosulfonyle ; un radical N-alkyl(C_1 - C_6)aminosulfonyle ; un radical N,N-dialkyl(C_1 - C_6)aminosulfonyle ; un radical aminosulfonylalkyle(C_1 - C_6) ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle(C_1 - C_6) ; un radical N-alkyl(C_1 - C_6)aminosulfonylalkyle(C_1 - C_6) ; un radical N,N-dialkyl(C_1 - C_6)aminosulfonylalkyle(C_1 - C_6) ; un radical carbamyle ; un radical N-alkyl(C_1 - C_6)carbamyle ; un radical N,N-dialkyl(C_1 - C_6)carbamyle ; un

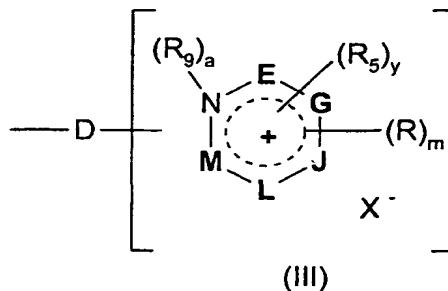
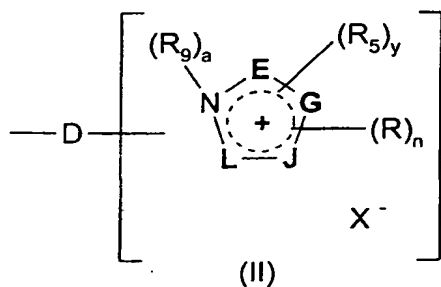
radical carbamylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle(C₁-C₆) ; un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un radical alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆ ; un radical trifluoroalkyle en C₁-C₆ ; un radical cyano ; un groupement OR₄ ou SR₄ ; un groupe amino protégé par un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle, alkyl(C₁-C₆)carboxy, trifluoroalkyl(C₁-C₆)carbonyle, aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle, N-Z-aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle, N-alkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle, N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle, alkyl(C₁-C₆) carboxy, carbamyle, N-alkyl(C₁-C₆)carbamyle, N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamyle, alkyl(C₁-C₆)sulfonyle, aminosulfonyle, N-Z-aminosulfonyle, N-alkyl(C₁-C₆)aminosulfonyle, N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminosulfonyle, thiocarbamyle, formyle, ou par un groupement Z tel que défini ci-après dans lequel le bras de liaison D contient une fonction cétone directement reliée à l'atome d'azote dudit groupe amino ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'alkyle est substitué ou non substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy ; un radical aminoalkyle(C₁-C₆) dont l'alkyle est substitué ou non substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy et dont l'amine est substituée par un ou deux radicaux, identiques ou différents, choisis parmi les radicaux alkyle, monohydroxyalkyle en C₁-C₆, polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamyle, N-alkyl(C₁-C₆)carbamyle, N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamyle, alkyl(C₁-C₆)sulfonyle, formyle, trifluoroalkyl(C₁-C₆)carbonyle, alkyl(C₁-C₆)carboxy, thiocarbamyle, ou parmi les groupements Z tels définis ci-après, ou pouvant former ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un cycle à 5 ou 6 chaînons, carboné, ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes ;

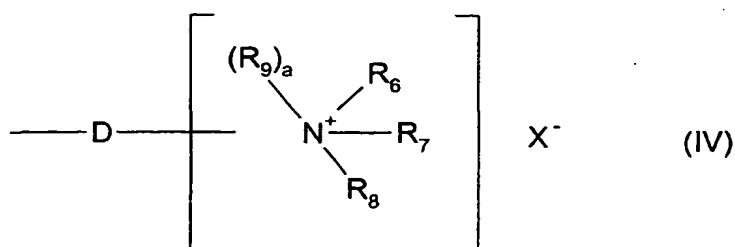
- R₄ désigne un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un groupement Z tel que défini ci-après ; un radical alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆ ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-

C_6)carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical cyanoalkyle en C_1-C_6 ; un radical
 carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)carbamylalkyle en C_1-C_6 ;
 un radical N,N-dialkyl(C_1-C_6)carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical
 trifluoroalkyle en C_1-C_6 ; un radical aminosulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical
 5 N-Z-aminosulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)
 aminosulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N,N-dialkyl(C_1-C_6)
 aminosulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfonylalkyle en
 C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)
 carbonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical aminoalkyle en C_1-C_6 dont l'alkyle est
 10 substitué ou non substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy ; un radical
 aminoalkyle en C_1-C_6 dont l'alkyle est substitué ou non substitué par un ou
 plusieurs radicaux hydroxy et dont l'amine est substituée par un ou deux
 radicaux identiques ou différents choisis parmi les radicaux alkyle(C_1-C_6),
 monohydroxyalkyle(C_1-C_6), polyhydroxyalkyle(C_2-C_6), alkyl(C_1-C_6)carbonyle,
 15 formyle, trifluoroalkyl(C_1-C_6)carbonyle, alkyl(C_1-C_6)carboxy, carbamyle,
 N-alkyl(C_1-C_6)carbamyle, N,N-dialkyl(C_1-C_6)carbamyle, thiocarbamyle,
 alkyl(C_1-C_6)sulfonyle, ou parmi les groupements Z tels que définis ci-après ;
 ou pouvant former ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés,
 20 un cycle à 5 ou 6 chaînons, carboné, ou contenant un ou plusieurs
 hétéroatomes ;

- Z est choisi parmi les groupements cationiques insaturés de formules (II) et
 (III) suivantes, et les groupements cationiques saturés de formule (IV)
 suivante :

25





dans lesquelles :

- 5 • D est un bras de liaison qui représente une chaîne alkyle comportant de préférence de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et pouvant être substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C₁-C₆, et pouvant porter une ou plusieurs fonctions cétone ;
- 10 • les sommets E, G, J, L et M, identiques ou différents, représentent un atome de carbone, d'oxygène, de soufre ou d'azote ;
- n est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclusivement ;
- m est un nombre entier compris entre 0 et 5 inclusivement ;
- 15 • les radicaux R, identiques ou différents, représentent un second groupement Z identique ou différent du premier groupement Z, un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, un radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en C₁-C₆, un radical alcoxy en C₁-C₆, un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆, un radical amido, un radical aldéhydo, un radical carboxyle, un radical alkylcarbonyle en C₁-C₆, un radical thio, un radical thioalkyle en C₁-C₆, un radical alkyl(C₁-C₆)thio, un radical amino, un radical amino protégé par un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyl ; un groupement NHR'' ou NR''R''' dans lesquels R'' et R''', identiques ou
- 20 différents, représentent un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ou un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ;
- 25

- R_5 représente un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 , un radical cyanoalkyle en C_1-C_6 , un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 , un radical alcoxy(C_1-C_6)alkyle en C_1-C_6 , un radical carbamylalkyle C_1-C_6 , un radical alkyl(C_1-C_6)carboxyalkyle en C_1-C_6 , un radical benzyle, ou un second groupement Z identique ou différent du premier groupement Z ;
- R_6 , R_7 et R_8 , identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 , un radical alcoxy(C_1-C_6)alkyle en C_1-C_6 , un radical cyanoalkyle en C_1-C_6 , un radical aryle, un radical benzyle, un radical amidoalkyle en C_1-C_6 , un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 ou un radical aminoalkyle en C_1-C_6 dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamyle, ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyle ; deux des radicaux R_6 , R_7 et R_8 peuvent également former ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons carboné ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes tel que par exemple un cycle pyrrolidine, un cycle pipéridine, un cycle pipérazine ou un cycle morpholine, ledit cycle pouvant être ou non substitué par un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 , un radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en C_1-C_6 , un radical alcoxy en C_1-C_6 , un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 , un radical amido, un radical aldéhydo, un radical carboxyle, un radical cétoalkyle en C_1-C_6 , un radical thio, un radical thioalkyle en C_1-C_6 , un radical alkyl(C_1-C_6)thio, un radical amino, un radical amino protégé par un radical alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyle ;

l'un des radicaux R_6 , R_7 et R_8 peut également représenter un second groupement Z, identique ou différent du premier groupement Z ;

- R_9 représente un radical alkyle en C_1-C_6 ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical aminoalkyle en C_1-C_6 , un radical aminoalkyle en C_1-C_6 dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyle ; un radical carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical cyanoalkyle en C_1-C_6 ; un radical carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical trifluoroalkyle en C_1-C_6 ; un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 ; un radical sulfonamidoalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfinylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)cétoalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)sulfonamidoalkyle en C_1-C_6 ;
- a et y sont des nombres entiers égaux à 0 ou 1 ; avec les conditions suivantes :
 - dans les groupements cationiques insaturés de formule (II) :
 - lorsque $a = 0$, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
 - lorsque $a = 1$, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J ou L,
 - y ne peut prendre la valeur 1 que :
 - 1) lorsque les sommets E, G, J et L représentent simultanément un atome de carbone, et que le radical R_5 est porté par l'atome d'azote du cycle insaturé ; ou bien
 - 2) lorsqu'au moins un des sommets E, G, J et L représente un atome d'azote sur lequel le radical R_5 est fixé ;
 - dans les groupements cationiques insaturés de formule (III) :
 - lorsque $a = 0$, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
 - lorsque $a = 1$, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J, L ou M,

- y ne peut prendre la valeur 1 que lorsqu'au moins un des sommets E, G, J, L et M représente un atome divalent, et que le radical R_5 est porté par l'atome d'azote du cycle insaturé ;
- dans les groupements cationiques de formule (IV) :
 - 5 - lorsque $a = 0$, alors le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote portant les radicaux R_6 à R_8 ,
 - lorsque $a = 1$, alors deux des radicaux R_6 à R_8 forment conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons tel que défini précédemment, et le bras de liaison D est
10 porté par un atome de carbone dudit cycle saturé ;
- X^- représente un anion monovalent ou divalent et est de préférence choisi parmi un atome d'halogène tel que le chlore, le brome, le fluor ou l'iode, un hydroxyde, un hydrogènesulfate, ou un alkyl(C_1 - C_6)sulfate tel
15 que par exemple un méthylsulfate ou un éthylsulfate ;

étant entendu que

- le nombre de groupement cationique Z est au moins égal à 1.
- 20 Comme indiqué précédemment, les colorations obtenues avec la composition de teinture d'oxydation contenant le ou les colorants de formule (I) conforme à l'invention sont puissantes et permettent d'atteindre une large palette de couleurs. Elles présentent de plus d'excellentes propriétés de résistance vis à vis de l'action des différents agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage,
25 ondulation permanente, transpiration, frottements). Ces propriétés sont particulièrement remarquables notamment en ce qui concerne la résistance des colorations obtenues vis à vis de l'action de la lumière, des lavages, de l'ondulation permanente et de la transpiration.
- 30 Dans les formules (I), (II), (III) et (IV) ci-dessus, les radicaux alkyle et alcoxy peuvent être linéaires ou ramifiés.

Parmi les cycles des groupements insaturés Z de formule (II) ci-dessus, on peut notamment citer à titre d'exemple les cycles pyrrolique, imidazolique, pyrazolique, oxazolique, thiazolique et triazolique.

- 5 Parmi les cycles des groupements insaturés Z de formule (III) ci-dessus, on peut notamment citer à titre d'exemple les cycles pyridinique, pyrimidinique, pyrazinique, oxazinique et triazinique.

Parmi les composés de formule (I) ci-dessus, on peut tout particulièrement
10 citer :

- le iodure de 4-{3-[(3-hydroxy-naphthalène-2-carbonyl)-amino]-propyl}-4-méthyl-morpholin-4-ium ;
- le méthosulfate de 4-{3-[(3-hydroxy-naphthalène-2-carbonyl)-amino]-propyl}-4-méthyl-morpholin-4-ium ;

15 et leurs sels d'addition avec un acide.

Le ou les composés de formule (I) conformes à l'invention et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus
20 préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

La nature de la ou des bases d'oxydation pouvant être utilisées dans la composition tinctoriale conforme à l'invention n'est pas critique. Elles sont de préférence choisies parmi les bases d'oxydation classiquement utilisées en
25 teinture d'oxydation et parmi lesquelles on peut notamment citer les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques.

Parmi les paraphénylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre
30 d'exemple, la paraphénylènediamine, la paratoluyènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl

paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-(β,γ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, la N-(β -méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les paraphénylènediamines citées ci-dessus, on préfère tout particulièrement la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

25

Parmi les bis-phénylalkylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la

30

N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

- 5 Parmi les para-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β -hydroxyéthyl
10 aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

- Parmi les ortho-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl
15 phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bases hétérocycliques, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.

20

- Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la 2,3-diamino 6-méthoxy pyridine, la 2-(β -méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy
25 pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

- Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE 2 359 399 ou japonais JP 88-169 571 et JP 91-10659 ou demande de brevet WO 96/15765,
30 comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, la

2,5,6-triaminopyrimidine, et les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques tels ceux mentionnés dans la demande de brevet FR-A-2 750 048 et parmi lesquels on peut citer la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ; le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol, le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol, le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, le 2-[(7-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2, 5, N 7, N 7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique et leurs sels d'addition avec un acide.

15

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole, le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino

30

1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino 4-(β -hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

5 Selon l'invention, les compositions tinctoriales renfermant une ou plusieurs paraphénylènediamines et/ou une ou plusieurs bases d'oxydation hétérocycliques sont particulièrement préférées.

La ou les bases d'oxydation représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus
10 préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer, en plus du ou des composés de formule (I) ci-dessus, un ou plusieurs coupleurs additionnels pouvant être choisis parmi les coupleurs utilisés de façon classique
15 en teinture d'oxydation et parmi lesquels on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, les dérivés pyridiniques et les pyrazolones, et leurs sels d'addition avec un acide.

20

Ces coupleurs sont plus particulièrement choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β -hydroxyéthoxy) benzène, le
25 2-amino 4-(β -hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l' α -naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, le 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, le 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, et leurs sels d'addition avec un acide.

30

Lorsqu'ils sont présents ces coupleurs additionnels représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

- 5 D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention (composés de formule (I), bases d'oxydation et coupleurs additionnels) sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates et les acétates.

10

Le milieu approprié pour la teinture (ou support) est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en

15 C₁-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les glycols et éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

20

Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

25

Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 11 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.

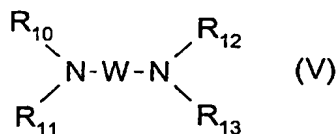
30

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

5

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (V) suivante :

10



dans laquelle W est un reste propylène substitué ou non substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₆ ; R₁₀, R₁₁, R₁₂ et R₁₃, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₆ ou hydroxyalkyle en C₁-C₆.

15

Les compositions de teinture d'oxydation conformes à l'invention peuvent également renfermer au moins un colorant direct, notamment pour modifier les nuances ou les enrichir en reflets.

20

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non

25

modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

- Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.
- 10 La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.
- 15 L'invention a également pour objet un procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en œuvre la composition tinctoriale telle que définie précédemment.
- 20 Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie précédemment, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement.
- 25 Selon une forme de mise en œuvre préférée du procédé de teinture de l'invention, on mélange de préférence, au moment de l'emploi, la composition tinctoriale décrite ci-dessus avec une composition oxydante contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant présent en une
- 30 quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques et on laisse poser pendant 3 à 50

minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après quoi on rince, on lave au shampoing, on rince à nouveau et on sèche.

5 L'agent oxydant peut être choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et parmi lesquels on peut citer le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, et les enzymes telles que les peroxydases, les laccases, les tyrosinases et les oxydo-réductases parmi lesquelles on peut en particulier mentionner les pyranose oxydases, les
10 glucose oxydases, les glycérol oxydases, les lactates oxydases, les pyruvate oxydases, et les uricases.

Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant tel que défini ci-dessus est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la
15 composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ, et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il est ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

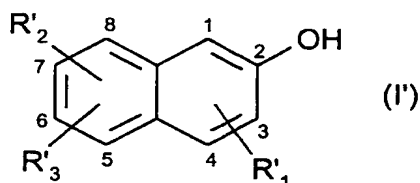
20 La composition oxydante telle que définie ci-dessus peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

25 La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

30 Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs

compartiments dont un premier compartiment renferme la composition tinctoriale telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition oxydante telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

Certains composés de formule (I) sont nouveaux en soi et constituent à ce titre un autre objet de l'invention. Ces nouveaux composés, ainsi que leurs sels d'addition avec un acide, répondent à la formule (I)' suivante :



dans laquelle R'_1 , R'_2 , R'_3 , peuvent prendre les mêmes significations que celles indiquées ci-dessus pour R_1 , R_2 , R_3 ;

- entendu que lorsque 2 des radicaux R'_1 à R'_3 représentent simultanément un atome d'hydrogène, et que l'autre radical R'_1 à R'_3 représente un radical contenant une fonction amido ou carboxy, alors ladite fonction amido ou carboxy n'est pas directement fixée au cycle naphthol ; et à l'exclusion :
- du chlorure de 6-hydroxy-N,N,N-triméthyl-1-naphthalèneméthanammonium ; et
 - du iodure de [(2-hydroxy-1-naphthyl)méthyl]triméthylammonium.

Les sels d'addition avec un acide des composés de formule (I') peuvent être choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates et les acétates.

Les composés de formule (I') conformes à l'invention peuvent être facilement obtenus selon des méthodes bien connues de l'état de la technique pour l'obtention des amines quaternisées, par exemple :

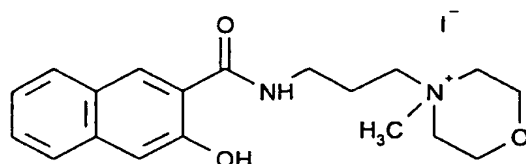
- en un temps, par condensation d'un composé comportant un radical halogénoalkyle avec un composé porteur d'un radical amine tertiaire, ou par condensation d'un composé comportant un radical amine tertiaire avec un composé porteur d'un radical halogénoalkyle ;
 - 5 - ou en deux temps, par condensation d'un composé comportant un radical halogénoalkyle avec un composé porteur d'une amine secondaire, ou par condensation d'un chlorure d'acide avec une alkylamine disubstituée sur le groupement amino, suivie d'une quaternisation avec un agent alkylant.
- 10 Lorsque la synthèse est terminée, les composés de formule (I') conformes à l'invention peuvent, le cas échéant, être récupérés par des méthodes bien connues de l'état de la technique telles que la cristallisation, la distillation.

- 15 L'invention a enfin pour objet l'utilisation des composés de formule (I') à titre de coupleur pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que le cheveux.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

EXEMPLES DE PREPARATION**EXEMPLE DE PREPARATION 1 : Synthèse du iodure de 4-{3-[(3-hydroxy-naphthalène-2-carbonyl)-amino]-propyl}-4-méthyl-morpholin-4-ium**

5



A une solution de 12,6 g d'acide 3-hydroxy-naphthalène-2-carboxylique (3-morpholin-4-yl-propyl)-amide (RN 10155-47-2.) dans 60 ml de chlorobenzène, on a ajouté goutte à goutte à 80 °C, 6,2 g d'iodure de méthyle. Après quatre heures au reflux, la suspension a été refroidie, filtrée sur verre fritté, et essorée. Le précipité blanc a été lavé avec 20 ml de chlorobenzène puis avec 20 ml d'éther de pétrole. Le précipité a ensuite été séché sous vide. On a obtenu 12,5 g d'un solide blanc d'iodure de 4-{3-[(3-hydroxy-naphthalène-2-carbonyl)-amino]-propyl}-4-méthyl-morpholin-4-ium avec un rendement de 69%, fondant à une température supérieure à 260°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{19}H_{25}N_2O_3 \cdot I$ était :

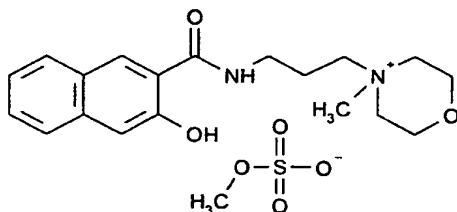
15

%	C	H	N	O	I
Calculé	50.01	5,52	6.14	10.52	27.81
Trouvé	49,08	5,71	5,93	11,07	28,21

20

25

EXEMPLE DE PREPARATION 2 : Synthèse du méth sulfate d 4-{3-[(3-hydroxy-naphthal`n -2-carbonyl)-amino]-propyl}-4-méthyl-morpholin-4-ium



5

A une solution de 12,6 g d'acide 3-hydroxy-naphthalène-2-carboxylique (3-morpholin-4-yl-propyl)-amide (RN 10155-47-2) dans 60 ml de chlorobenzène, on a ajouté goutte à goutte à 60 °C, 5,6 g d'iodure de méthyle.

10 Après quarante cinq minutes à 60 °C, la suspension a été refroidie puis décantée. Le solide blanc obtenu a été broyé, réempaté par de l'éther de pétrole; filtré sur verre fritté, essoré puis lavé avec 20 ml de chlorobenzène puis 20 ml d'éther de pétrole. Le précipité a été séché sous vide.

On a obtenu 16,6 g d'un solide blanc de méthosulfate de 4-{3-[(3-hydroxy-naphthalène-2-carbonyl)-amino]-propyl}-4-méthyl-morpholin-4-ium avec un
15 rendement de 94,4%, fondant à une température supérieure à 260°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{19}H_{25}N_2O_3 \cdot CH_3O_4S$ était :

%	C	H	N	O	S
Calculé	54.53	6.41	6.36	25.42	7.28
Trouvé	53.78	6.59	5.95	25.64	8.04

EXEMPLES DE TEINTURE**EXEMPLES 1 à 4 DE TEINTURE EN MILIEU ALCALIN**

- 5 On a préparé les compositions tinctoriales suivantes (teneurs en grammes) :

EXEMPLE	1	2	3	4
Iodure de 4-{3-[(3-hydroxy-naphthalène-2-carbonyl)-amino]-propyl}-4-méthyl-morpholin-4-ium (composé de formule (I))	1,37	1,37	1,37	1,37
Paraphénylènediamine, 2HCl (base d'oxydation)	0,540	-	-	-
Paratoluylènediamine, 2HCl (base d'oxydation)	-	0,585	-	-
Pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, 2HCl (base d'oxydation)	-	-	0,666	-
N,N-bis hydroxyéthyl paraphénylènediamine, 2HCl (coupleur)	-	-	-	0,807
Support de teinture commun n°1	(*)	(*)	(*)	(*)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g	100 g	100 g

(*) Support de teinture commun n° 1 :

- | | | | |
|----|--|------|---|
| 10 | - Alcool benzylique | 2,0 | g |
| | - Polyéthylène glycol à 6 moles d'oxyde d'éthylène | 3,0 | g |
| | - Ethanol à 96° | 20,0 | g |
| | - Alkyl (C ₈ -C ₁₀) polyglucoside en solution aqueuse à 60 % de matière active (M.A.), tamponnée par du citrate d'ammonium, | | |
| 15 | vendu sous la dénomination ORAMIX CG 110 ® par la société SEPPIC | 6,0 | g |
| | - Ammoniaque à 20% de NH ₃ | 10,0 | g |

- Métabisulfite de sodium à 35% de matière active 0,228 g
- Sel pentasodique de l'acide diéthylènetriaminopentacétique 1,1 g

5 Au moment de l'emploi, on a mélangé poids pour poids chacune des compositions tinctoriales ci-dessus avec une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6 % en poids) de pH 3.

10 Le mélange obtenu a été appliqué sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs pendant 30 minutes. Les mèches ont ensuite été rincés, lavés avec un shampooing standard, rincées à nouveau puis séchées.

Les nuances obtenues figurent dans le tableau ci-après :

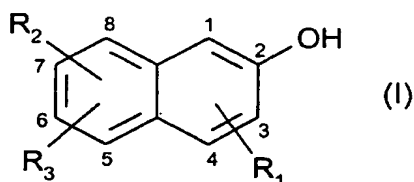
EXEMPLE	pH de teinture	Nuance obtenue
1	$10 \pm 0,2$	Brun doré
2	$10 \pm 0,2$	Doré léger
3	$10 \pm 0,2$	Bois de rose
4	$10 \pm 0,2$	Vert doré léger

REVENDEICATIONS

1. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, caractérisée par le fait qu'elle contient, dans un milieu approprié pour la
5 teinture :

- au moins une base d'oxydation, et
- au moins un coupleur choisi parmi les composés de formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

10



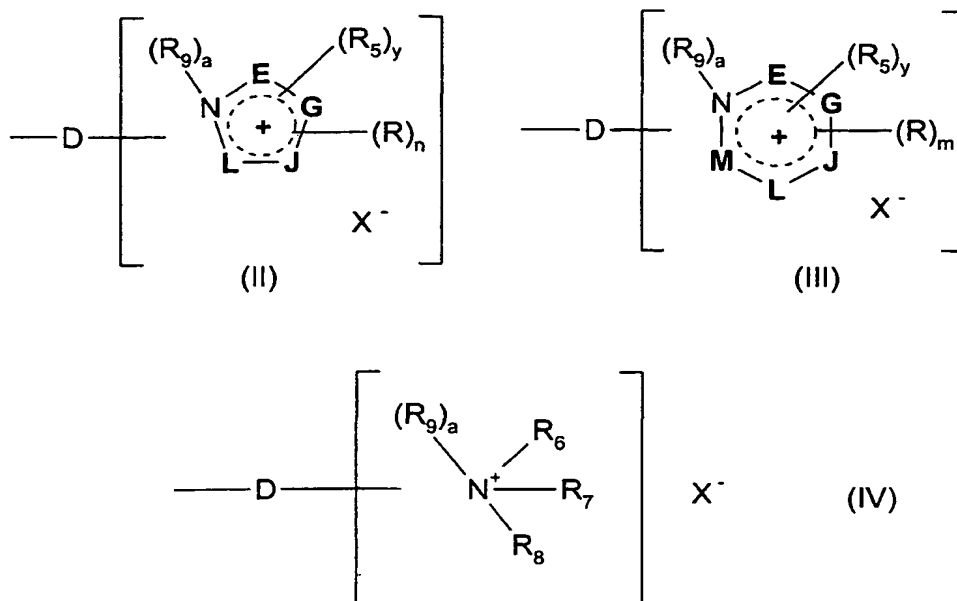
dans laquelle :

- 15 • R₁, R₂ et R₃, qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un groupement Z tel que défini ci-après ; un radical alkyl(C₁-C₆) carbonyle ; un radical aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical N-Z-aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical aminoalkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N-Z-aminoalkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical carboxy ; un radical alkyl(C₁-C₆) carboxy ; un radical alkyl(C₁-C₆) sulfonyle ;
20 un radical aminosulfonyle ; un radical N-Z-aminosulfonyle ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)aminosulfonyle ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminosulfonyle ; un radical aminosulfonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)aminosulfonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminosulfonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical carbamyle ; un
25

- radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamyle ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamyle ; un radical carbamylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle(C₁-C₆) ; un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un radical alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆ ; un radical trifluoroalkyle en C₁-C₆ ; un radical cyano ; un groupement OR₄ ou SR₄ ; un groupe amino protégé par un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle, alkyl(C₁-C₆)carboxy, trifluoroalkyl(C₁-C₆)carbonyle, aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle, N-Z-aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle, N-alkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle, N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle, alkyl(C₁-C₆) carboxy, carbamyle, N-alkyl(C₁-C₆)carbamyle, N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamyle, alkyl(C₁-C₆)sulfonyle, aminosulfonyle, N-Z-aminosulfonyle, N-alkyl(C₁-C₆)aminosulfonyle, N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminosulfonyle, thiocarbamyle, formyle, ou par un groupement Z tel que défini ci-après dans lequel le bras de liaison D contient une fonction cétone directement reliée à l'atome d'azote dudit groupe amino ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'alkyle est substitué ou non substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy ; un radical aminoalkyle(C₁-C₆) dont l'alkyle est substitué ou non substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy et dont l'amine est substituée par un ou deux radicaux, identiques ou différents, choisis parmi les radicaux alkyle, monohydroxyalkyle en C₁-C₆, polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamyle, N-alkyl(C₁-C₆)carbamyle, N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamyle, alkyl(C₁-C₆)sulfonyle, formyle, trifluoroalkyl(C₁-C₆)carbonyle, alkyl(C₁-C₆)carboxy, thiocarbamyle, ou parmi les groupements Z tels définis ci-après, ou pouvant former ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un cycle à 5 ou 6 chaînons, carboné, ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes ;
- R₄ désigne un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un groupement Z tel que défini ci-après ; un radical alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆ ; un radical aryle ; un radical

benzyle ; un radical carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical cyanoalkyle en C₁-C₆ ; un radical carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical trifluoroalkyle en C₁-C₆ ; un radical aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)sulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'alkyle est substitué ou non substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'alkyle est substitué ou non substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy et dont l'amine est substituée par un ou deux radicaux identiques ou différents choisis parmi les radicaux alkyle(C₁-C₆), monohydroxyalkyle(C₁-C₆), polyhydroxyalkyle(C₂-C₆), alkyl(C₁-C₆)carbonyle, formyle, trifluoroalkyl(C₁-C₆)carbonyle, alkyl(C₁-C₆)carboxy, carbamyle, N-alkyl(C₁-C₆)carbamyle, N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamyle, thiocarbamyle, alkyl(C₁-C₆)sulfonyle, ou parmi les groupements Z tels que définis ci-après ; ou pouvant former ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un cycle à 5 ou 6 chaînons, carboné, ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes ;

- Z est choisi parmi les groupements cationiques insaturés de formules (II) et (III) suivantes, et les groupements cationiques saturés de formule (IV) suivante :



dans lesquelles :

- 5 • D est un bras de liaison qui représente une chaîne alkyle comportant de préférence de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et pouvant être substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C_1-C_6 , et pouvant porter une ou plusieurs fonctions cétone ;
- 10 • les sommets E, G, J, L et M, identiques ou différents, représentent un atome de carbone, d'oxygène, de soufre ou d'azote ;
- n est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclusivement ;
- m est un nombre entier compris entre 0 et 5 inclusivement ;
- 15 • les radicaux R, identiques ou différents, représentent un second groupement Z identique ou différent du premier groupement Z, un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 , un radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en C_1-C_6 , un radical alcoxy en C_1-C_6 , un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 , un radical amido, un radical aldéhydo, un radical carboxyle, un radical
- 20

alkylcarbonyle en C₁-C₆, un radical thio, un radical thioalkyle en C₁-C₆, un radical alkyl(C₁-C₆)thio, un radical amino, un radical amino protégé par un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ; un groupement NHR" ou NR"R'" dans lesquels R" et R'", identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ou un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ;

- R₅ représente un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, un radical cyanoalkyle en C₁-C₆, un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆, un radical alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆, un radical carbamylalkyle C₁-C₆, un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆, un radical benzyle, ou un second groupement Z identique ou différent du premier groupement Z ;
- R₆, R₇ et R₈, identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, un radical alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆, un radical cyanoalkyle en C₁-C₆, un radical aryle, un radical benzyle, un radical amidoalkyle en C₁-C₆, un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆ ou un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamyle, ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ; deux des radicaux R₆, R₇ et R₈ peuvent également former ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons carboné ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes, ledit cycle pouvant être ou non substitué par un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, un radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en C₁-C₆, un radical alcoxy en C₁-C₆, un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆, un radical amido, un radical aldéhydo, un radical carboxyle, un radical cétoalkyle en C₁-C₆, un radical thio, un radical thioalkyle en C₁-C₆, un radical alkyl(C₁-C₆)thio, un radical

amino, un radical amino protégé par un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ;

5 l'un des radicaux R₆, R₇ et R₈ peut également représenter un second groupement Z, identique ou différent du premier groupement Z ;

- 10 • R₉ représente un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆, un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ; un radical carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical cyanoalkyle en C₁-C₆ ; un radical carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical trifluoroalkyle en C₁-C₆ ; un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆ ; un radical sulfonamidoalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)sulfinylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)sulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)cétoalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)sulfonamidoalkyle en C₁-C₆ ;
- 20 • a et y sont des nombres entiers égaux à 0 ou 1 ; avec les conditions suivantes :
 - dans les groupements cationiques insaturés de formule (II) :
 - lorsque a = 0, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
 - lorsque a = 1, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E,
 - 25 G, J ou L,
 - y ne peut prendre la valeur 1 que :
 - 1) lorsque les sommets E, G, J et L représentent simultanément un atome de carbone, et que le radical R₅ est porté par l'atome d'azote du cycle insaturé ; ou bien
 - 30 2) lorsqu'au moins un des sommets E, G, J et L représente un atome d'azote sur lequel le radical R₅ est fixé ;

- dans les groupements cationiques insaturés de formule (III) :
 - lorsque $a = 0$, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
 - lorsque $a = 1$, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J, L ou M,
 - 5 - y ne peut prendre la valeur 1 que lorsqu'au moins un des sommets E, G, J, L et M représente un atome divalent, et que le radical R_5 est porté par l'atome d'azote du cycle insaturé ;
- dans les groupements cationiques de formule (IV) :
 - lorsque $a = 0$, alors le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote portant les radicaux R_6 à R_8 ,
 - 10 - lorsque $a = 1$, alors deux des radicaux R_6 à R_8 forment conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons tel que défini précédemment, et le bras de liaison D est porté par un atome de carbone dudit cycle saturé ;

15

- X^- représente un anion monovalent ou divalent ;

étant entendu que le nombre de groupement cationique Z est au moins égal à 1.

20

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les groupements insaturés Z de formule (II) sont choisis parmi les cycles pyrrolique, imidazolique, pyrazolique, oxazolique, thiazolique et triazolique.
- 25 3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que les groupements insaturés Z de formule (III) sont choisis parmi les cycles pyridinique, pyrimidinique, pyrazinique, oxazinique et triazinique.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que deux des radicaux R_6 , R_7 et R_8 forment un cycle pyrrolidine, un cycle pipéridine, un cycle pipérazine ou un cycle morpholine.
- 30

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que X⁻ représente un atome d'halogène, un hydroxyde, un hydrogènesulfate, ou un alkyl(C₁-C₆)sulfate.
- 5 6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les composés de formule (I) sont choisis parmi :
- le iodure de 4-{3-[(3-hydroxy-naphthalène-2-carbonyl)-amino]-propyl}-4-méthyl-morpholin-4-ium ;
 - le méthosulfate de 4-{3-[(3-hydroxy-naphthalène-2-carbonyl)-amino]-propyl}-4-méthyl-morpholin-4-ium ;
- 10 et leurs sels d'addition avec un acide.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les composés de formule (I) et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
- 15 8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les composés de formule (I) et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide représentent de préférence de 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
- 20 9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation sont choisies parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques.
- 25 10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que les paraphénylènediamines sont choisies parmi la paraphénylènediamine, la paratoluyènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl
- 30

paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-(β,γ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, la N-(β -méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

15

11. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que les bis-phénylalkylènediamines sont choisies parmi le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4'-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

25

12. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que les para-aminophénols sont choisis parmi le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino

30

2-(β -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

13. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que les ortho-aminophénols sont choisis parmi le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

14. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que les bases hétérocycliques sont choisies parmi les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.

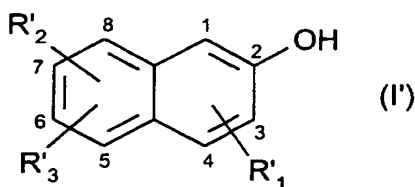
15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient un ou plusieurs coupleurs additionnels choisis parmi les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques et/ou un ou plusieurs colorants directs.

17. Composition selon la revendication 16, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs additionnels représentent de 0,0001 à 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates et les acétates.

19. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres
kératiniques humaines telles que les cheveux caractérisé par le fait que l'on
applique sur ces fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à
l'une quelconque des revendications 1 à 18, et que l'on révèle la couleur à pH
5 acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au
moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une
composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon
séparée.
- 10 20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé par le fait que l'agent oxydant
est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de
métaux alcalins, les persels, et les enzymes.
21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé par le fait que les enzymes
15 sont choisies parmi les peroxydases, les laccases, les tyrosinases et les oxydo-
réductases.
22. Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit" de teinture à plusieurs
compartiments, dont un premier compartiment renferme une composition
20 tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 18 et un
second compartiment renferme une composition oxydante.
23. Composés de formule (I') suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle R₁, R₂, R₃, peuvent prendre les mêmes significations que celles
indiquées pour R₁, R₂, et R₃ à l'une quelconque des revendications 1 à 5 ; étant

entendu que lorsque 2 des radicaux R'_1 à R'_3 représentent simultanément un atome d'hydrogène, et que l'autre radical R'_1 à R'_3 représente un radical contenant une fonction amido ou carboxy, alors ladite fonction amido ou carboxy n'est pas directement fixée au cycle naphthol ; et à l'exclusion :

- 5 - du chlorure de 6-hydroxy-N,N,N-triméthyl-1-naphthalèneméthanaminium ; et
- du iodure de [(2-hydroxy-1-naphthyl)méthyl]triméthylammonium.

24. Utilisation des composés de formule (I') tels que définis à la revendication 23 à titre de coupleur pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 00/00060

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 1 533 643 A (DURAND & HUGUENIN A.G.) 25 November 1968 (1968-11-25) page 1, paragraph 1 examples 3,7,8,17,21,23	1-25
X	G.M. SIEGER ET AL.: "Dialkylaminoalkyl Esters and Amides derived from 3-hydroxy- and 3-alkoxy-2-naphthoic acids" JOURNAL OF THE AMERICAN PHARMACEUTICAL ASSOCIATION., vol. XLVII, no. 10, 1958, pages 734-744, XP002117722 AMERICAN PHARMACEUTICAL ASSOCIATION. WASHINGTON., US page 734; figures C,D page 738; examples XXXII,XXXIV; table III page 738; example XXXIX; table IV page 743	23
-/-		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 April 2000

Date of mailing of the international search report

25/04/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Pauwels, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/00060

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 4 144 M (E.R.P.H.A.R.) page 1, last paragraph; examples	23
X	FR 1 460 145 A (KALLE AG.) 6 February 1967 (1967-02-06) examples 2,3,5-7 claims figures 3-12,14,15	23,24
X	JP 61 267059 A (HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD., JAPAN) 26 November 1986 (1986-11-26) page 695, column 697; figures	23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
information on patent family members

Intern al Application No

PCT/FR 00/00060

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 1533643 A	25-11-1968	CH 469060 A DE 1644138 A GB 1195386 A	27-05-1971 17-06-1970
FR 4144 M		NONE	
FR 1460145 A	06-02-1967	BE 671771 A CH 447809 A CH 467471 A DE 1246401 B GB 1063399 A GB 1075000 A NL 6513919 A NL 6514065 A SE 314299 B	03-05-1966 09-05-1966 09-05-1966 01-09-1969
JP 61267059 A	26-11-1986	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema. internationale No

PCT/FR 00/00060

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 A61K7/13

Seton la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 A61K C07D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 1 533 643 A (DURAND & HUGUENIN A.G.) 25 novembre 1968 (1968-11-25) page 1, alinéa 1 exemples 3,7,8,17,21,23 — —/—	1-25

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

10 avril 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

25/04/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Pauwels, G

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema. internationale No

PCT/FR 00/00060

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	G.M. SIEGER ET AL.: "Dialkylaminoalkyl Esters and Amides derived from 3-hydroxy- and 3-alkoxy-2-naphthoic acids" JOURNAL OF THE AMERICAN PHARMACEUTICAL ASSOCIATION., vol. XLVII, no. 10, 1958, pages 734-744, XP002117722 AMERICAN PHARMACEUTICAL ASSOCIATION. WASHINGTON., US page 734; figures C,D page 738; exemples XXXII,XXXIV; tableau III page 738; exemple XXXIX; tableau IV page 743	23
X	FR 4 144 M (E.R.P.H.A.R.) page 1, dernier alinéa; exemples	23
X	FR 1 460 145 A (KALLE AG.) 6 février 1967 (1967-02-06) exemples 2,3,5-7 revendications figures 3-12,14,15	23,24
X	JP 61 267059 A (HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD., JAPAN) 26 novembre 1986 (1986-11-26) page 695, colonne 697; figures	23

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 00/00060

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 1533643 A	25-11-1968	CH 469060 A DE 1644138 A GB 1195386 A	27-05-1971 17-06-1970
FR 4144 M		AUCUN	
FR 1460145 A	06-02-1967	BE 671771 A CH 447809 A CH 467471 A DE 1246401 B GB 1063399 A GB 1075000 A NL 6513919 A NL 6514065 A SE 314299 B	03-05-1966 09-05-1966 09-05-1966 01-09-1969
JP 61267059 A	26-11-1986	AUCUN	